

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-093589

(43)Date of publication of application : 06. 04. 2001

(51) Int. Cl. H01M 14/00
H01L 31/04
// C09B 5/62

(21)Application number : 11-266495 (71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 21. 09. 1999 (72)Inventor : IMAI AKIRA
HIROSE HIDEKAZU
SATO KATSUHIRO
ONO YOSHIYUKI

(54) OPTICAL SEMICONDUCTOR ELECTRODEPHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE AND PHOTOELECTRIC CONVERSION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical semiconductor electrode of a high conversion rate stability and durability that may be readily fabricated at low cost.

SOLUTION: An optical semiconductor electrode may be obtained by a method comprising the steps of causing a solvent-soluble precursor of a solvent-insoluble pigment to adsorb to the surface of a semiconductor and reacting the precursor with at least one kind of primary amine to produce a photoelectric conversion layer of the solvent-insoluble pigment.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An optical semiconductor electrode being obtained by making a solvent soluble precursor of this solvent poorly soluble coloring matter react to at least one sort of the 1st class amine and having a photoelectric conversion layer by this solvent poorly soluble coloring matter on the surface of a semiconductor after making a solvent soluble

precursor of solvent poorly soluble coloring matter adsorb on the surface of a semiconductor.

[Claim 2] A solvent soluble precursor of solvent poorly soluble coloring matter 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid In a 3,4,9,10-perylene monotetracarboxylic acid anhydride and a row. It is at least one sort chosen from a perylene derivative expressed with following general formula (I) and following general formula (II) The optical semiconductor electrode according to claim 1 which is at least one sort as which solvent poorly soluble coloring matter is chosen from a perylene pigment expressed with following general formula (III) a following general formula (IVa) a following general formula (IVb) and following general formula (V).

[Formula 1]

In said general formula (I) R^1 expresses aliphatic series an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group and may be replaced by the substituent.

[Formula 2]

In said general formula (II) A expresses divalent aliphatic series an aromatic hydrocarbon group or a divalent heterocycle group and may be replaced by the substituent.

[Formula 3]

In said general formula (III) R^1 and R^2 express aliphatic series an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group and may be replaced by the substituent and may be mutually the same and may differ from each other.

[Formula 4]

In said general formula (IVa) and said general formula (IVb) A and B express divalent aliphatic series an aromatic hydrocarbon group or a divalent heterocycle group and may be replaced by the substituent and may be mutually the same and may differ from each other.

[Formula 5]

In said general formula (V) A expresses divalent aliphatic series an aromatic hydrocarbon group or a divalent heterocycle group and may be replaced by the substituent. R¹ expresses aliphatic series an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group and may be replaced by the substituent.

[Claim 3] The optical semiconductor electrode according to claim 1 or 2 whose semiconductor is at least one sort chosen from titanium oxide, tin oxide, tungstic oxide, zinc oxide, indium oxide, niobium oxide, nickel oxide, cobalt oxide and strontium titanate.

[Claim 4] A photoelectric conversion device which has at least a connecting means which connects an electrode of a couple contacted to an electrolyte and an electrode of this couple so that energization is possible and is characterized by at least one side of an electrode of this couple being the optical semiconductor electrode according to any one of claims 1 to 3.

[Claim 5] It is the photoelectric conversion method of contacting an electrode of a couple mutually connected so that energization was possible to an electrolyte and producing a photoelectric conversion reaction by irradiating at least one side of an electrode of this couple. A photoelectric conversion method that an electrode with which light is irradiated is characterized by being the optical semiconductor electrode according to any one of claims 1 to 3.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the optical semiconductor electrode to which solvent poorly soluble coloring matter is made to come to adsorb on the surface of a semiconductor, the photoelectric conversion device using it and the photoelectric conversion method.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years use of sunlight attracts attention as an energy resource replaced with fossil fuels such as petroleum and coal. As a device which transforms light energy into electrical energy directly, the dry type solar cell in which pn junction was formed on inorganic semiconductor such as silicon and gallium arsenide is known well and it is put in practical use as a power supply of the object for remote places or a portable electronic device etc.

However conversion efficiency with these expensive solar cells is acquired.

On the other hand since the energy and cost which manufacture takes are very high there is a problem that it is difficult to use as an energy resource.

[0003] The wet solar cell which on the other hand used the photoelectrochemical reaction which occurs by the interface of a semiconductor and an electrolytic solution as an option which transforms light energy into electrical energy is known. As compared with the above-mentioned silicon gallium arsenide etc. semiconductors used here such as titanium oxide tin oxide and a zinc oxide can be manufactured at far low energy and cost and are expected as a future energy conversion material. However since a stable semiconductor like titanium oxide has the band gap as large as not less than 3 eV only about 4% of ultraviolet radiation of sunlight can be used and the way things stand high conversion efficiency cannot be expected.

[0004] On the surface of these semiconductors as sensitizing dye Then organic coloring matters such as cyanine dye and a xanthene dye (22'-bipyridyl) to make ***** such as a ruthenium complex adsorb and to carry out spectral sensitization is tried (H. -- Tsubomura et. al. Nature. 264 and 349 (1976).) Brian O'Regan Michael Gratzel Nature 353 736 (1991) JP1-220380 A etc. However in the former there was a problem that the coloring matter which can stick to the surface of said semiconductor will be limited to coloring matter (solvent soluble pigment) meltable to solvent such as water thru/or an organic solvent.

[0005] On the other hand By carrying out vacuum deposition of the coloring matters such as phthalocyanine to a semiconductor surface. how to form the thin film of sensitizing dye is also learned -- **** (Calvin D. Jaeger-Fu-Ren Fan Allen J. Bard J. Am. Chem. Soc. 1980 and 102 2592.). In addition to the kind of coloring matter applicable also in this case being limited there was a problem of needing the special equipment for vacuum deposition. Therefore it is efficient and high durability and the actual condition is that the optical semiconductor electrode which can be manufactured cheaply the photoelectric conversion device using it and the photoelectric conversion method are not yet provided.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves many problems in said former and makes it a technical problem to attain the following purposes. That is this invention can carry out available [of the sunlight] efficiently and is excellent in photoelectric conversion

efficiency, stability, endurance etc. and an object of this invention is to provide the photoelectric conversion device and the photoelectric conversion method of excelling in photoelectric conversion efficiency using the optical semiconductor electrode which can be manufactured cheaply and easily and this optical semiconductor electrode.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Said The means for solving a technical problem is as follows. Namely after making a solvent soluble precursor of solvent poorly soluble coloring matter stick to the surface of <1> semiconductor It is an optical semiconductor electrode being obtained by making a solvent soluble precursor of this solvent poorly soluble coloring matter react to at least one sort of the 1st class amine and having a photoelectric conversion layer by this solvent poorly soluble coloring matter on the surface of a semiconductor.

A solvent soluble precursor of <2> solvent poorly soluble coloring matter 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid In a 3,4,9,10-perylene monotetracarboxylic acid anhydride and a row. It is at least one sort chosen from a perylene derivative expressed with following general formula (I) and following general formula (II) Solvent poorly soluble coloring matter is an optical semiconductor electrode given in the above <1> which is at least one sort chosen from a perylene pigment expressed with following general formula (III) a following general formula (IVa) a following general formula (IVb) and following general formula (V).

[0008]

[Formula 6]

[0009] In said general formula (I) R^1 expresses aliphatic series, an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group and may be replaced by the substituent.

[0010]

[Formula 7]

[0011] In said general formula (II) A expresses divalent aliphatic series, an aromatic hydrocarbon group or a divalent heterocycle group and may be replaced by the substituent.

[0012]

[Formula 8]

[0013] In said general formula (III) R^1 and R^2 express aliphatic seriesan aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group and may be replaced by the substituent and may be mutually the same and may differ from each other.

[0014]

[Formula 9]

[0015] In said general formula (IVa) and said general formula (IVb) A and B express divalent aliphatic seriesan aromatic hydrocarbon group or a divalent heterocycle group and may be replaced by the substituent and may be mutually the same and may differ from each other.

[0016]

[Formula 10]

[0017] In said general formula (V) A expresses divalent aliphatic seriesan aromatic hydrocarbon group or a divalent heterocycle group and may be replaced by the substituent. R^1 expresses aliphatic seriesan aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group and may be replaced by the substituent.

<3> semiconductors are optical semiconductor electrodes given in the above <1> or <2> which is at least one sort chosen from titanium oxide, tin oxide, tungstic oxide, zinc oxide, indium oxide, niobium oxide, nickel oxide, cobalt oxide and strontium titanate.

It has at least a connecting means which connects the electrode of the couple contacted to <4> electrolytes and the electrode of this couple so that energization is possible and at least one side of the electrode of this couple is a photoelectric conversion device characterized by being an optical semiconductor electrode of a statement from the above <1> at either of <3>.

<5> The electrode of the couple mutually connected so that energization was possible is contacted to an electrolyte. By irradiating at least one side of the electrode of this couple it is the photoelectric conversion method of producing a photoelectric conversion reaction and the electrode with which light is irradiated is the photoelectric conversion method characterized by being an optical semiconductor electrode of a statement from the above <1> at either of <3>.

[0018]

[Embodiment of the Invention] (Optical semiconductor electrode) The optical semiconductor electrode of this invention has a photoelectric

conversion layer by solvent poorly soluble coloring matter on the surface of a semiconductor. The optical semiconductor electrode of this invention is obtained by making the solvent soluble precursor of this solvent poorly soluble coloring matter react to at least one sort of the 1st class amine after making the solvent soluble precursor of solvent poorly soluble coloring matter adsorb on the surface of a semiconductor. [0019]- semiconductor - As said semiconductor there is no restriction in particular and it can choose suitably according to the purpose for example titanium oxide, tin oxide, tungstic oxide, zinc oxide, indium oxide, niobium oxide, strontium titanate etc. are mentioned. These may be used by an one-sort independent and may use two or more sorts together. Especially in this invention the reasons of a photoelectric transfer characteristic, chemical stability, manufacture ease etc. to titanium oxide is preferred also in these.

[0020] About the shape of said semiconductor structure and a size there is no restriction in particular and it can choose suitably according to the purpose. For example as a structure of said semiconductor it may be the structure which consists only of this semiconductor and may be the structure in which the thin film layer of this semiconductor was formed on conductive base material such as plate such as transparent electrode such as ITO glass and Nesa glass, platinum, copper and black lead or a mesh electrode.

[0021]- Solvent soluble precursor of solvent poorly soluble coloring matter - the solvent soluble precursor of said solvent poorly soluble coloring matter It is a precursor of said solvent poorly soluble coloring matter and is a compound which dissolves in an aqueous solvent thru/or oily solvent such as water and alcohol easily. For example the perylene derivative etc. which are expressed with either 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid, 3,4,9,10-perylene monotetracarboxylic acid anhydride, said general formula (I) and said general formula (II) are mentioned especially suitably.

[0022] As an example of a perylene derivative expressed with said general formula (I) the following compound (I-1 to I-10) is mentioned suitably.

[0023]

[Formula 11]

[0024] As an example of a perylene derivative expressed with said general formula (II) the following compound (II-11 - II-15) is mentioned suitably.

[0025]

[Formula 12]

[0026]- Adsorption of a solvent soluble precursor - Adsorption of said solvent soluble precursor to the surface of said semiconductor can be performed by dissolving this solvent soluble precursor in a solvent preparing a solution for example and making said semiconductor immersed into this solution.

[0027]As said solvent alcoholic solvents such as methanol isopropyl alcohol ethylene glycol and methyl cellosolve water etc. are mentioned for example. When preparing said solution various alkalis acid etc. may be suitably added in said solvent by controlling pH of this solvent in order to maintain moderately the solubility of said solvent soluble precursor and adsorptivity to the surface of said semiconductor.

[0028]Said immersion may be performed under room temperature conditions and in order to promote adsorption it may carry out under conditions heated to temperature below the boiling point of a solvent if needed. After said immersion when said perylene derivative is used as said solvent soluble precursor after it is immersed into an acidic solution containing chloride acetic acid etc. and being washed by solvent such as water stoving of said semiconductor is carried out. As a result the surface of said semiconductor is adsorbed in said solvent soluble precursor and a thin film by this solvent soluble precursor is formed in it.

[0029]-Reaction with the 1st class amine - A reaction with the 1st class amine of said solvent soluble precursor by which the surface of said semiconductor was adsorbed can be performed by immersing this semiconductor into at least one sort of the 1st class amine or a solution containing at least one sort of the 1st class amine and making it react (for example heating). The 1st class diamine can also be contained outside the 1st class monoamine it can react to said solvent soluble precursor target solvent poorly soluble coloring matter can be generated in said the 1st class amine and the following compound (VI-1 - VI-28) should just specifically be suitably mentioned to it.

[0030]

[Formula 13]

[0031]

[Formula 14]

[0032]

[Formula 15]

[0033]

[Formula 16]

[0034]As conditions for said immersion and said reactionthere is no restriction in particular and it can choose suitably according to the purpose. As a result of said reactionsaid solvent soluble precursor changes to said solvent poorly soluble coloring matterand the photoelectric conversion layer by said solvent poorly soluble coloring matter is formed in the surface of said semiconductor.

[0035]- Solvent poorly soluble coloring matter -. [whether said solvent poorly soluble coloring matter dissolves in an aquosity solvent thru/or organic solventssuch as waterand] It is coloring matter which is hard to dissolveor after sticking to a semiconductor surface at leastit is hardly remelted coloring matterfor examplethe perylene pigment expressed with either following general formula (III)a following general formula (IVa)a following general formula (IVb) and following general formula (V) is mentioned suitably.

[0036]As an example of a perylene pigment expressed with said general formula (III)the following compound (III-1 - III-19) is mentioned suitably.

[0037]

[Formula 17]

[0038]

[Formula 18]

[0039]

[Formula 19]

[0040]As an example of a perylene pigment expressed with either said general formula (IVa) and said general formula (IVb)the following compound (IVa-1 - IVa-10 and IVb-1 - IVb-10) is mentioned suitably.

[0041]

[Formula 20]

[0042]

[Formula 21]

[0043] As an example of a perylene pigment expressed with said general formula (V) the following compound (V-1 to V-5) is mentioned suitably.

[0044]

[Formula 22]

[0045] - photoelectric conversion layer - Said photoelectric conversion layer is formed with said solvent poorly soluble coloring matter. Since said solvent poorly soluble coloring matter is excellent in chemical stability and endurance and is excellent in the holdout in the surface of said semiconductor and spectral sensitization can be carried out stably and efficient over a long period of time the optical semiconductor electrode of this invention which has this solvent poorly soluble coloring matter as a photoelectric conversion layer is excellent in efficient high durability etc. In a wide range of fields the optical semiconductor electrode of this invention can be used conveniently and can be used especially conveniently for the following photoelectric conversion devices and photoelectric conversion methods of this invention.

[0046] (Photoelectric conversion device) A photoelectric conversion device of this invention may have at least a connecting means which connects an electrode of a couple contacted to an electrolyte and an electrode of this couple so that energization is possible and also may have a means of others suitably selected if needed.

[0047] Also in an electrode of said couple it is an optical semiconductor electrode of said this invention and another side is a counter electrode. As said counter electrode to oxidation and reduction if stable there will be no restriction in particular and according to the purpose it can choose from a publicly known thing suitably for example transparent electrode such as plate such as platinum gold and black lead ITO glass and Nesa glass etc. are mentioned.

[0048] A wire rod a plate a printed film or a vacuum evaporation film etc. which restriction in particular does not have as long as it has a function in which an electrode of said couple can be connected as said

connecting means so that energization is possible and consists of conductive materials such as a publicly known lead or various metal carbon and a metallic oxide is mentioned. This connecting means is connected to an electrode of said couple so that energization is possible.

[0049] As said electrolyte there is no restriction in particular and it can choose suitably according to the purpose. For example, salt such as potassium chloride, lithium chloride and tetraethylammonium perchlorate. Nonaqueous solvent solutions such as acids such as alkalis such as sodium hydroxide and potassium carbonate, sulfuric acid and chlorides, these mixtures, these solutions or these alcohols and propylene carbonate etc. are mentioned. In this invention it is the purpose, such as attaining stabilization of the photoelectric current characteristic and a redox reagent which produces an oxidation-reduction reaction still more nearly reversibly [such as potassium iodide, iodine and p-benzoquinone] in said electrolyte may be added. A photoelectric conversion device of this invention can be used conveniently for a photoelectric conversion method of the following this inventions.

[0050] (A photoelectric conversion method) In a photoelectric conversion method of this invention an electrode of said couple mutually connected so that energization was possible is contacted to said electrolyte and a photoelectric conversion reaction is produced by irradiating at least one side of an electrode of this couple. [0051] In an electrode of said couple an electrode with which light is irradiated is an optical semiconductor electrode of said this invention and another side is said counterelectrode.

[0052] - In a photoelectric conversion device and a photoelectric conversion method of photoelectric conversion reaction - this invention a photoelectric conversion reaction arises as follows. That is, said optical semiconductor electrode and said counterelectrode are first immersed into said electrolyte (solution). This solvent poorly soluble coloring matter of said solvent poorly soluble coloring matter to said optical semiconductor electrode. Next, said general formula (III) In being at least one sort chosen from a perylene pigment expressed with either said general formula (IVa), said general formula (IVb) and said general formula (V) this few **** One sort. An exposure of white light or multicolor light which includes monochromatic light of an absorption wavelength region or one of its zones will transform such light energies into electrical energy.

[0053] According to a photoelectric conversion device and a photoelectric conversion method using a semiconductor electrode and this semiconductor

electrode of this invention. When it irradiates with 300-700-nm ultraviolet radiation thru/or visible light as a light with which it irradiates especially good photoelectric conversion efficiency is acquired -- semiconductor such as titanium oxide -- if independent it can use effectively to a wavelength band of visible light which cannot be used and luminous energy such as sunlight can be efficiently transformed into electrical energy.

[0054]

[Example] Hereafter although the example of this invention is described this invention is not limited to these examples at all.

[0055] (Example 1)

- 25 ml of semiconductor-alt. titanate acid tetraisopropyl was added gradually agitating violently in the mixed solution of 150 ml of pure water and the concentrated nitric acid 1.54g (specific gravity: 1.38). Temperature up was carried out to 80 °C continuing churning furthermore churning was continued at the temperature for 8 hours and the milky stable titanium oxide colloidal solution was prepared. This titanium oxide colloidal solution was condensed to 40 ml at 30 °C under decompression of 30 mmHg. Said titanium oxide colloidal solution was coated with the spin coat method on the glass substrate (the following "ITO glass substrate" is called) with which the layer of ITO was covered and was calcinated at 500 °C for 1 hour. This operation was repeated 3 times and the titanium oxide layer about 1.0 micrometer thick was formed on the ITO glass substrate. When the crystal structure of the obtained titanium oxide membrane was checked with the X-ray diffraction method it was a mixture of an anatase and a rutile type. The ITO glass substrate which supported said titanium oxide layer was used as said semiconductor.

[0056]- Adsorption of a solvent soluble precursor - The 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic anhydride 1g as said solvent soluble precursor was distributed in 100 ml of water and 1 g of sodium hydroxide was added it stirred at 80-90 °C for 1 hour and the dark red solution was obtained. After having added about 1 ml of acetic acid in this solution having adjusted pH to 6-7 and said ITO glass substrate was immersed at 50-60 °C for 1 hour it is immersed into about 0.1 M of dilute hydrochloric acid and water and after methanol subsequently washed reduced pressure drying was carried out at about 50 °C.

[0057]- Said semiconductor was immersed after formation-desiccation of solvent poorly soluble coloring matter into 100 ml of 1-chloronaphthalenes which dissolved 0.5 ml of beta-phenethylamine (said illustration compound VI-7) and 1 ml of acetic acid which are said the

1st class amine and it was made to react at about 150 °C under a nitrogen air current for 4 hours. After ending reaction and this semiconductor -- acetone -- subsequently methanol washed and reduced pressure drying was carried out at about 50 °C for 1 hour.

[0058] When the ultraviolet and visible absorption spectrum of the photoelectric conversion layer formed in the surface of said semiconductor was measured (drawing 3) it was checked that this photoelectric conversion layer is an adsorption film by the perylene pigment (said illustration compound III-7) which is said solvent poorly soluble coloring matter. By the above the photoelectric conversion layer by said perylene pigment (said illustration compound III-7) produced the optical semiconductor electrode which comes to carry out adsorption formation on the surface of said semiconductor.

[0059] Next the lead was connected to the layer portion of ITO covered by the glass substrate. The terminal area of said lead covered and adhered with the epoxy resin. The optical semiconductor electrode was produced by the above.

[0060] Drawing 1 is an approximate account figure for explaining the produced optical semiconductor electrode. The optical semiconductor electrode 1 has the layer 3 of ITO, the titanium oxide layer 4 and the photoelectric conversion layer 5 by said perylene pigment (said illustration compound III-7) on the glass base material 2 at this order. The terminal area of the layer 3 of ITO and the lead 7 was covered with the epoxy resin as the adhesive agent 6 and has adhered with it. In this terminal area the lead 7 is accommodated into the glass tube 8.

[0061] Drawing 2 is an approximate account figure for explaining the photoelectric conversion method using the photoelectric conversion device provided with said optical semiconductor electrode. Here a saturated calomel electrode ** is immersed in a platinum electrode as the optical semiconductor electrode 1 and the counter electrode 9 which were produced and is immersed into the inside of the transparent glass cell 13 and the electrolytic solution 11 as the reference electrode 10. The electrolytic solutions 11 are 0.1M-sodium sulfate / 0.02M-potassium iodide solution. It is connected to the potentiostat 12 via the lead 7 as a connecting means and energization of each electrode is attained.

[0062] In this photoelectric conversion device it is held so that the potential of the optical semiconductor electrode 1 might be set to 0V to the reference electrode 10 and it is irradiated with white light (the xenon lamp of 500W illumination 4000lux) from the back side of the optical semiconductor electrode and the value of the photoelectric current at

this time was measured with the potentiostat. The measurement result was shown in Table 1.

[0063] (Example 2) In Example 1 the outside which the following performed through "adsorption of - solvent soluble precursor -" and "formation of - solvent poorly soluble coloring matter -" produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 1 enforced the photoelectric conversion method and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 1.

[0064]- Adsorption of a solvent soluble precursor - said semiconductor After distributing in the solution which dissolved 0.5 g of N-(4-carboxyethyl)-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid-3,4-imide (said illustration compound I-3) as said solvent soluble precursor in 100 ml of sodium carbonate solution 1% and making it immersed at about 50 °C for 1 hour It is immersed into about 0.1 M of dilute hydrochloric acid and water and after methanol subsequently washed reduced pressure drying was carried out at about 50 °C.

[0065]- Said ITO board was immersed after formation-desiccation of solvent poorly soluble coloring matter into 100 ml of 1-chloronaphthalenes which dissolved 1 g of o-phenylenediamines (said illustration compound VI-20) which are said the 1st class diamine and it was made to react at about 200 °C under a nitrogen air current for 4 hours. after ending reaction and this ITO board -- acetone -- subsequently natural seasoning was washed and carried out with methanol.

[0066] When the ultraviolet and visible absorption spectrum of the photoelectric conversion layer formed in the surface of said semiconductor was measured (drawing 4) it was checked that this photoelectric conversion layer is an adsorption film by the perylene pigment (said illustration compound V-5) which is said solvent poorly soluble coloring matter. By the above the photoelectric conversion layer by said perylene pigment (said illustration compound V-5) produced the optical semiconductor electrode which comes to carry out adsorption formation on the surface of said semiconductor.

[0067] (Comparative example 1) In Example 1 the outside which did not perform "adsorption of - solvent soluble precursor -" and "formation of - solvent poorly soluble coloring matter -" produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 1 enforced the photoelectric conversion method and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 1.

[0068] (Comparative example 2) In Example 1 adsorption of - solvent soluble precursor - and "formation of - solvent poorly soluble coloring matter -" are not performed After said semiconductor is immersed in the

solution which dissolved 50 mg of 2457-tetraiodofluorescein and disodium salts in 50 ml of ethanol solutions at 70-80 °C for 1 hour. Methanol, water and the outside that acetone and methanol subsequently washed and carried out natural seasoning are examples. The optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device were produced like 1. The photoelectric conversion method was enforced and photoelectric current was measured. The measurement result was shown in Table 1.

[0069] (Comparative example 3) In Example 1, adsorption of - solvent soluble precursor - and "formation of - solvent poorly soluble coloring matter -" are not performed. After said semiconductor is immersed at 180-190 °C for 1 hour into the liquid which distributed 50 mg of perylene pigments (said illustration compound III-7) in 50 ml of 1-methyl-2-pyrrolidones. The outside which acetone washed and was dried is an example. The optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device were produced like 1. The photoelectric conversion method was enforced and photoelectric current was measured. The measurement result was shown in Table 1.

[0070]

[Table 1]

[0071]

[Effect of the Invention] According to this invention available [of the sunlight] can be carried out efficiently. It excels in photoelectric conversion efficiency, stability, endurance, etc. and the photoelectric conversion device and the photoelectric conversion method of excelling in photoelectric conversion efficiency can be provided using the optical semiconductor electrode which can be manufactured cheaply and easily and this optical semiconductor electrode.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is an approximate account figure of the optical semiconductor electrode of this invention.

[Drawing 2] Drawing 2 is an approximate account figure for explaining the photoelectric conversion method using the photoelectric conversion device provided with the optical semiconductor electrode of drawing 1.

[Drawing 3] Drawing 3 is an ultraviolet and visible absorption spectrum

of the optical semiconductor electrode of Example 1.

[Drawing 4] Drawing 4 is an ultraviolet and visible absorption spectrum of the optical semiconductor electrode of Example 2.

[Description of Notations]

- 1 Optical semiconductor electrode
 - 2 Glass substrate
 - 3 The layer of ITO
 - 4 Titanium oxide layer
 - 5 Photoelectric conversion layer
 - 6 Adhesive agent
 - 7 Lead
 - 8 Glass tube
 - 9 Counterelectrode
 - 10 Reference electrode
 - 11 Electrolytic solution
 - 12 Potentiostat
 - 13 Transparent glass cell
-

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-93589
(P2001-93589A)

(43) 公開日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		C 0 9 B 5/62	5 H 0 3 2
// C 0 9 B 5/62		H 0 1 L 31/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-266495

(22) 出願日 平成11年9月21日 (1999.9.21)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72) 発明者 廣瀬 英一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法

(57) 【要約】

【課題】 太陽光を効率的に利用可能で、光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極を提供する。

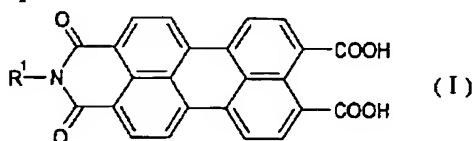
【解決手段】 本発明の光半導体電極は、半導体の表面に溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を吸着させた後、該溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を少なくとも1種の1級アミンと反応させて得られ、半導体の表面に、該溶媒難溶性色素による光電変換層を有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体の表面に溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を吸着させた後、該溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を少なくとも 1 種の 1 級アミンと反応させて得られ、半導体の表面に、該溶媒難溶性色素による光電変換層を有することを特徴とする光半導体電極。

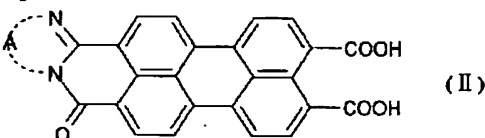
【請求項 2】 溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体が、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸モノ無水物、並びに、下記一般式 (I) 及び下記一般式 (II) で表されるペリレン誘導体から選択される少なくとも 1 種であり、溶媒難溶性色素が、下記一般式 (III)、下記一般式 (IVa)、下記一般式 (IVb) 及び下記一般式 (V) で表されるペリレン系色素から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の光半導体電極。

【化 1】



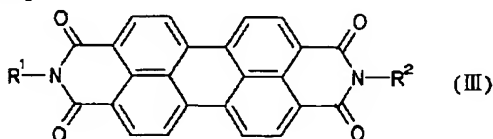
前記一般式 (I) において、R¹は、脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。

【化 2】



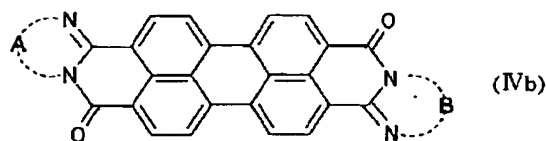
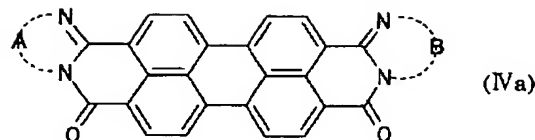
前記一般式 (II) において、Aは、2 価の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、2 価の複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。

【化 3】



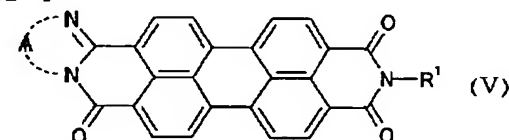
前記一般式 (III) において、R¹及びR²は、脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表し、置換基で置換されていてもよく、また、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

【化 4】



前記一般式 (IVa) 及び前記一般式 (IVb) において、A 及びBは、2 価の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、2 価の複素環基を表し、置換基で置換されていてもよく、また、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

【化 5】



前記一般式 (V) において、Aは、2 価の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、2 価の複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。R¹は、脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。

【請求項 3】 半導体が、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化ニッケル、酸化コバルト及びチタン酸ストロンチウムから選択される少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載の光半導体電極。

【請求項 4】 電解質に接触させた一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、該一対の電極の少なくとも一方が、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項 5】 互いに通電可能に接続された一対の電極を電解質に接触させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる光電変換方法であって、光が照射される電極が、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体の表面に溶媒難溶性色素を吸着させてなる光半導体電極、並びに、それを用いた光電変換装置及び光電変換方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、石油、石炭等の化石燃料に代わる

エネルギー資源として太陽光の利用が注目されている。光エネルギーを直接、電気エネルギーに変換する装置としては、シリコンやガリウムヒ素などの無機半導体上にpn接合を形成した乾式太陽電池がよく知られており、遠隔地用あるいは携帯用電子機器の電源などとして実用化されている。しかし、これらの太陽電池は、高い変換効率を得られる一方、製造に要するエネルギー及びコストがきわめて高いため、エネルギー資源として用いることが難しいという問題がある。

【0003】一方、光エネルギーを電気エネルギーに変換する別の方法として、半導体と電解質溶液との界面で起きる光電気化学反応を利用した湿式太陽電池が知られている。ここで用いられる酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等の半導体は、前述のシリコン、ガリウムヒ素などと比較して、はるかに低いエネルギー、コストで製造が可能であり、将来のエネルギー変換材料として期待されている。ところが、酸化チタンのような安定な半導体は、バンドギャップが3 eV以上と広いため、太陽光の約4%の紫外光しか利用できず、このままでは高い変換効率は望めない。

【0004】そこで、これら半導体の表面に、増感色素として、シアニン色素やキサンテン系色素などの有機色素、(2, 2'-ビビリジル)ルテニウム錯体などの有機錯体を吸着させて分光増感させることが試みられている(H. Tsubomura; et. al., Nature., 264, 349 (1976)、Brian O'Regan, Michael Gratzel, Nature, 353, 736 (1991)、特開平1-220380号公報等)。しかしながら、従来においては、前記半導体の表面に吸着し得る色素が、水乃至有機溶剤等の溶媒に可溶性色素(溶媒可溶性色素)に限定されてしまうという問題があった。

【0005】一方、フタロシアニンなどの色素を半導体表面に真空蒸着することにより増感色素の薄膜を形成する方法も知られている(Calvin D. Jaeger, Fu-Ren Fan, Allen J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 2592.)が、この場合も適用できる色素の種類が限定されることに加え、真空蒸着のための特別な設備を必要とするという問題があった。したがって、高効率、高耐久性であり、安価に製造し得る光半導体電極、並びに、それを用いた光電変換装置及び光電変換方法は、未だ提供されていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、太陽光を効率的に利用可能で、光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極、並びに、該光半導体電極を用い、光電変換効率に優れた光電変換装置及び光電変換方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため

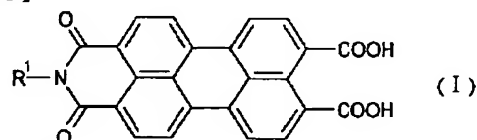
の手段は以下の通りである。即ち、

<1> 半導体の表面に溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を吸着させた後、該溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を少なくとも1種の1級アミンと反応させて得られ、半導体の表面に、該溶媒難溶性色素による光電変換層を有することを特徴とする光半導体電極である。

<2> 溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体が、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸モノ無水物、並びに、下記一般式(I)及び下記一般式(II)で表されるペリレン誘導体から選択される少なくとも1種であり、溶媒難溶性色素が、下記一般式(III)、下記一般式(IVa)、下記一般式(IVb)及び下記一般式(V)で表されるペリレン系色素から選択される少なくとも1種である前記<1>に記載の光半導体電極である。

【0008】

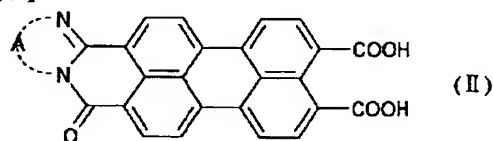
【化6】



【0009】前記一般式(I)において、R¹は、脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。

【0010】

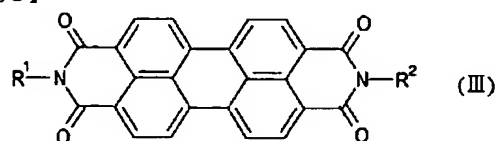
【化7】



【0011】前記一般式(II)において、Aは、2価の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、2価の複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。

【0012】

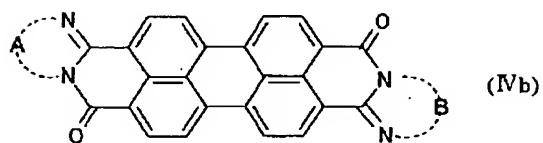
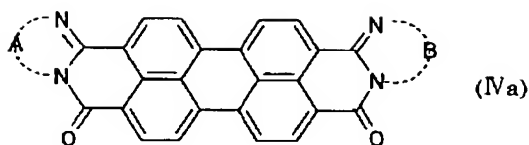
【化8】



【0013】前記一般式(III)において、R¹及びR²は、脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表し、置換基で置換されていてもよく、また、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

【0014】

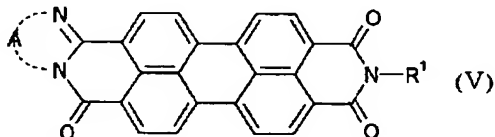
【化9】



【0015】前記一般式(IVa)及び前記一般式(IVb)において、A及びBは、2価の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、2価の複素環基を表し、置換基で置換されていてもよく、また、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

【0016】

【化10】



【0017】前記一般式(V)において、Aは、2価の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、2価の複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。R1は、脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表し、置換基で置換されていてもよい。

<3> 半導体が、酸化チタン、酸化スズ、酸化タンゲステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化ニッケル、酸化コバルト及びチタン酸ストロンチウムから選択される少なくとも1種である前記<1>又は<2>に記載の光半導体電極である。

<4> 電解質に接触させた一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、該一対の電極の少なくとも一方が、前記<1>から<3>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置である。

<5> 互いに通電可能に接続された一対の電極を電解質に接触させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる光電変換方

法であって、光が照射される電極が、前記<1>から<3>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】(光半導体電極) 本発明の光半導体電極は、半導体の表面に、溶媒難溶性色素による光電変換層を有する。本発明の光半導体電極は、半導体の表面に溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を吸着させた後、該溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体を少なくとも1種の1級アミンと反応させて得られる。

【0019】—半導体—

前記半導体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、酸化チタン、酸化スズ、酸化タンゲステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、チタン酸ストロンチウム、などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、光電変換特性、化学的安定性、製造容易性等の理由から、酸化チタンが特に好ましい。

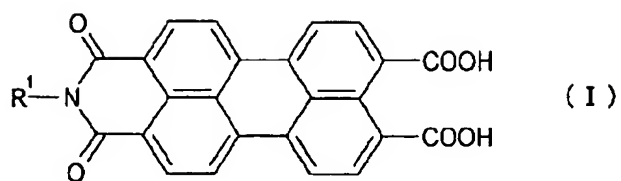
【0020】前記半導体の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、前記半導体の構造としては、該半導体のみからなる構造であってもよいし、ITOガラス、ネサガラス等の透明電極、白金、銅、黒鉛等の板材、又はメッシュ電極等の導電性基材の上に、該半導体の薄膜層を形成した構造であってもよい。

【0021】—溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体—
前記溶媒難溶性色素の溶媒可溶性前駆体は、前記溶媒難溶性色素の前駆体であって、水、アルコール等の水性溶剤乃至油性溶剤に容易に溶解する化合物であり、例えば、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸モノ無水物、前記一般式(I)及び前記一般式(II)のいずれかで表されるペリレン誘導体、などが特に好適に挙げられる。

【0022】前記一般式(I)で表されるペリレン誘導体の具体例としては、下記化合物(1-1~1-10)が好適に挙げられる。

【0023】

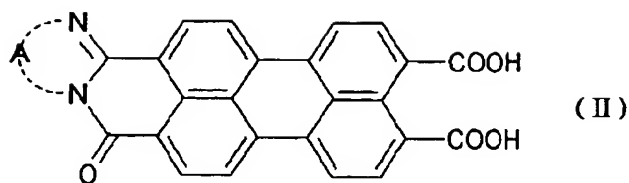
【化11】



化合物No.	R ¹	化合物No.	R ¹
I-1	-CH ₃	I-8	
I-2	-CH ₂ CH ₃		
I-3	-CH ₂ CH ₂ COOH		
I-4		I-9	
I-5		I-10	
I-6			
I-7			

【0024】前記一般式 (II) で表されるペリレン誘導体の具体例としては、下記化合物 (II-11~II-15) が好適に挙げられる。

【0025】
【化12】



化合物No.	A
II-11	
II-12	
II-13	
II-14	
II-15	

【0026】一溶媒可溶性前駆体の吸着—
前記半導体の表面への前記溶媒可溶性前駆体の吸着は、例えば、該溶媒可溶性前駆体を溶媒に溶解して溶液を調製し、該溶液中に前記半導体を浸漬させることにより行うことができる。

【0027】前記溶媒としては、例えば、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、メチルセロソルブ等のアルコール系溶媒、水、などが挙げられる。なお、前記溶液を調製する際、該溶媒のpHを制御することにより、前記溶媒可溶性前駆体の溶解性や前記半導体の表面への吸着性を適度に維持する目的で、各種塩基性物質や酸性物質などを適宜前記溶媒中に添加してもよい。

【0028】前記浸漬は、室温条件下で行ってもよく、吸着を促進するため必要に応じて溶媒の沸点以下の温度に加熱した条件下で行ってもよい。前記浸漬後、前記半導体は、前記溶媒可溶性前駆体として前記ペリレン誘導体を用いた場合は、塩酸、酢酸等を含有する酸性溶液中に浸漬され、水等の溶媒にて洗浄された後、加熱乾燥さ

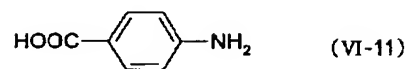
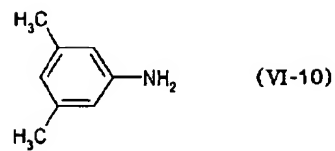
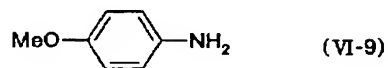
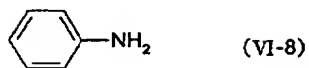
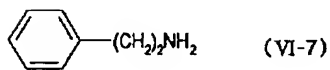
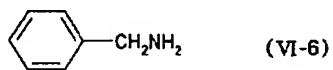
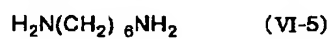
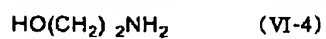
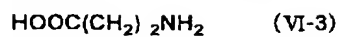
れる。その結果、前記半導体の表面に、前記溶媒可溶性前駆体が吸着され、該溶媒可溶性前駆体による薄膜が形成される。

【0029】一級アミンとの反応—

前記半導体の表面に吸着された前記溶媒可溶性前駆体の1級アミンとの反応は、該半導体を少なくとも1種の1級アミン中、あるいは少なくとも1種の1級アミンを含有する溶液中に浸漬し、反応（例えば加熱）させることにより行うことができる。前記1級アミンには、1級モノアミンの外、1級ジアミンも含まれ、前記溶媒可溶性前駆体と反応して、目的の溶媒難溶性色素を生成することができるものであればよく、具体的には下記化合物(VI-1～VI-28)が好適に挙げられる。

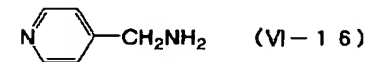
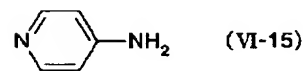
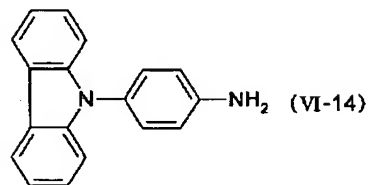
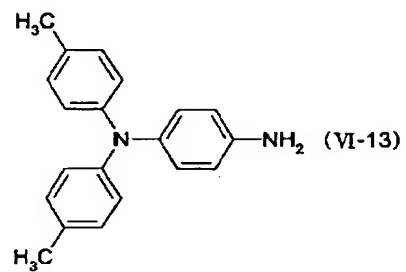
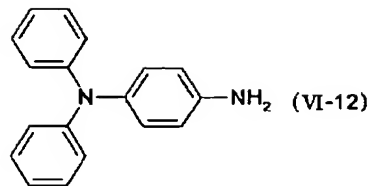
【0030】

【化13】



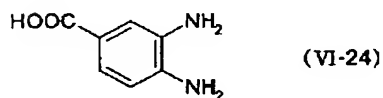
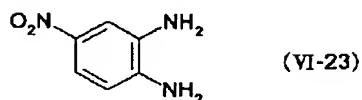
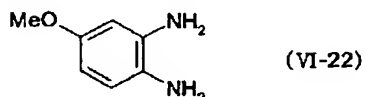
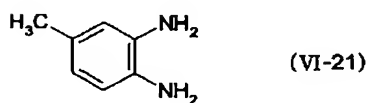
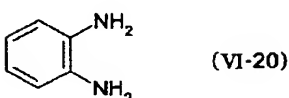
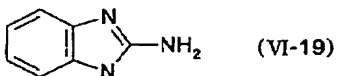
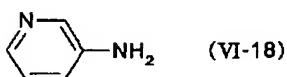
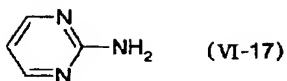
【0031】

【化14】



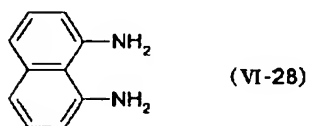
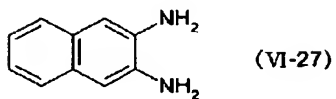
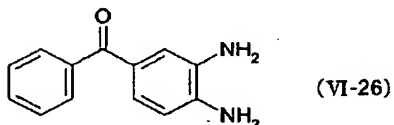
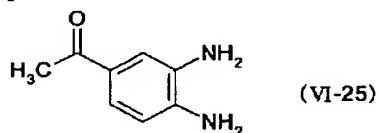
【0032】

【化15】



【0033】

【化16】



【0034】前記浸漬及び前記反応の条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記反応の結果、前記溶媒可溶性前駆体は前記溶媒難溶性色素に変化し、前記半導体の表面に、前記溶媒難溶性色素による光電変換層が形成される。

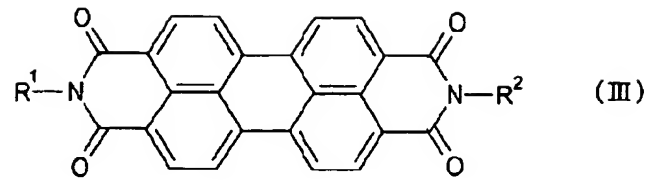
【0035】—溶媒難溶性色素—





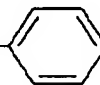

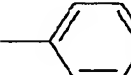
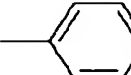
前記溶媒難溶性色素は、水等の水性溶剤乃至有機溶剤に溶解しないか、溶解し難い色素であり、あるいは少なくとも半導体表面に吸着した後に殆ど再溶解しない色素であり、例えば、下記一般式(III)、下記一般式(IVa)、下記一般式(IVb)及び下記一般式(V)のいずれかで表されるペリレン系色素が好適に挙げられる。

【0036】前記一般式(III)で表されるペリレン系色素の具体例としては、下記化合物(III-1~III-19)が好適に挙げられる。

【0037】

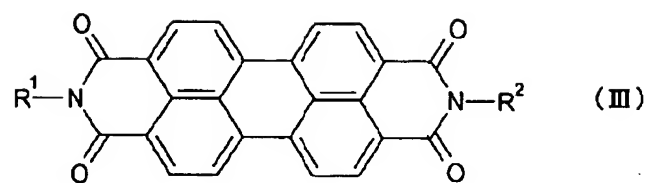
【化17】



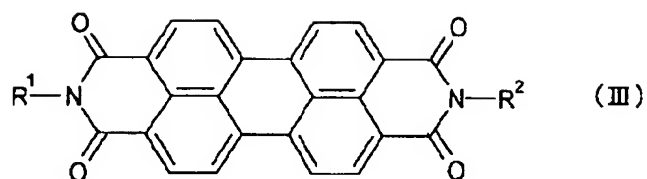
化合物No.	R ¹	R ²
Ⅲ-1	—CH ₃	—CH ₃
Ⅲ-2	—CH ₂ CH ₃	—CH ₂ CH ₃
Ⅲ-3	—CH ₂ CH ₂ COOH	—CH ₂ CH ₂ COOH
Ⅲ-4	—CH ₂ CH ₂ OH	—CH ₂ CH ₂ OH
Ⅲ-5	—(CH ₂) ₆ NH ₂	—(CH ₂) ₆ NH ₂
Ⅲ-6	—CH ₂ — 	—CH ₂ — 
Ⅲ-7	—CH ₂ CH ₂ — 	—CH ₂ CH ₂ — 
Ⅲ-8	— 	— 
Ⅲ-9	—  —OMe	—  —OMe

【0038】

【化18】



化合物No.	R ¹	R ²
Ⅲ-10		
Ⅲ-11		
Ⅲ-12		
Ⅲ-13		



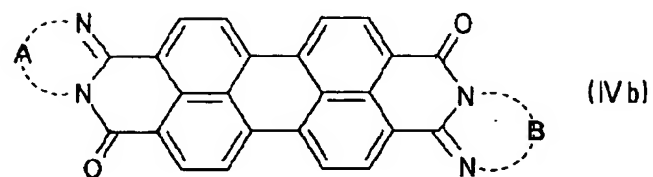
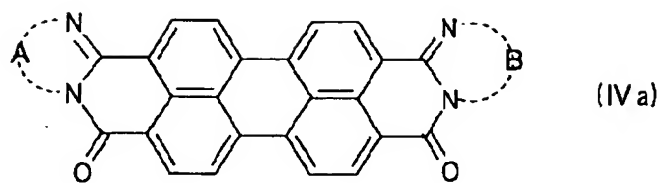
化合物No.	R ¹	R ²
Ⅲ-14		
Ⅲ-15		
Ⅲ-16		
Ⅲ-17		
Ⅲ-18		
Ⅲ-19		

【0040】前記一般式 (IVa) 及び前記一般式 (IVb) のいずれかで表されるペリレン系色素の具体例としては、下記化合物 (IVa-1 ~ IVa-10 及び IVb-1 ~ IVb-

-10) が好適に挙げられる。

【0041】

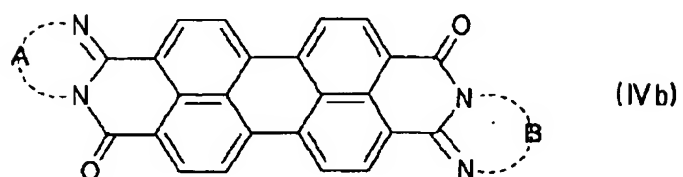
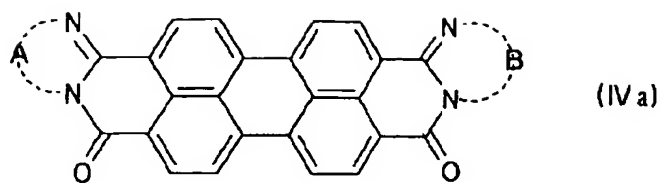
【化20】



化合物No.	A	B
IVa-1 IVb-1		
IVa-2 IVb-2		
IVa-3 IVb-3		
IVa-4 IVb-4		
IVa-5 IVb-5		

【0042】

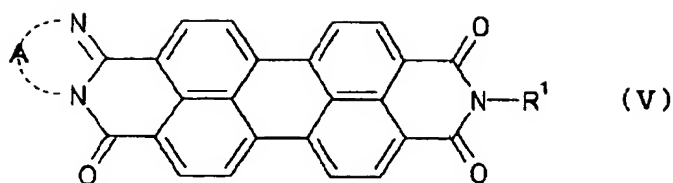
【化21】



化合物No.	A	B
IVa-6 IVb-6		
IVa-7 IVb-7		
IVa-8 IVb-8		
IVa-9 IVb-9		
IVa-10 IVb-10		

【0043】前記一般式(V)で表されるペリレン系色素の具体例としては、下記化合物(V-1~V-5)が好適に挙げられる。

【0044】
【化22】



化合物No.	A	R ¹
V-1		-CH ₃
V-2		-CH ₂ CH ₂ COOH
V-3		-CH ₂ CH ₂ -
V-4		
V-5		-CH ₂ CH ₃

【0045】—光電変換層—

前記光電変換層は、前記溶媒難溶性色素により形成される。前記溶媒難溶性色素は、化学的安定性、耐久性に優れ、前記半導体の表面での保持性に優れており、長期間にわたり安定かつ高効率に分光増感することができるので、該溶媒難溶性色素を光電変換層として有する本発明の光半導体電極は、高効率、高耐久性等に優れる。本発明の光半導体電極は、広い分野で好適に使用することができ、特に以下の本発明の光電変換装置及び光電変換方法に好適に使用することができる。

【0046】（光電変換装置）本発明の光電変換装置は、電解質に接触させた一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段を有していてもよい。

【0047】前記一対の電極における一方は、前記本発明の光半導体電極であり、他方は対向電極である。前記

対向電極としては、酸化及び還元に対し、安定なものであれば特に制限はなく、目的に応じて公知のものから適宜選択することができ、例えば、白金、金、黒鉛等の板材、ITOガラス、ネサガラス等の透明電極、などが挙げられる。

【0048】前記接続手段としては、前記一対の電極を通電可能に接続し得る機能を有する限り特に制限はなく、公知のリード線、あるいは各種金属、炭素、金属酸化物等の導電性材料からなる線材、板材、印刷膜又は蒸着膜、などが挙げられる。該接続手段は、前記一対の電極に通電可能に接続される。

【0049】前記電解質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塩化カリウム、塩化リチウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム等の塩類、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ類、硫酸、塩酸等の酸類、これらの混合物、あるいはこれらの水溶液、あるいはこれらのアルコール、プロ

ピレンカーボネート等の非水溶媒溶液、などが挙げられる。本発明においては、光電流特性の安定化を図る等の目的で、前記電解質に、更にヨウ化カリウム、ヨウ素、p-ベンゾキノン等の、可逆的に酸化還元反応を生ずるレドックス剤を添加してもよい。本発明の光電変換装置は、以下の本発明の光電変換方法に好適に使用することができる。

【0050】（光電変換方法）本発明の光電変換方法においては、互いに通電可能に接続された前記一対の電極を前記電解質に接触させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる

【0051】前記一対の電極において、光が照射される電極は、前記本発明の光半導体電極であり、他方は前記対向電極である。

【0052】—光電変換反応—

本発明の光電変換装置及び光電変換方法においては、以下のようにして光電変換反応が生じる。即ち、まず、前記光半導体電極と前記対向電極とを前記電解質（溶液）中に浸漬する。次に、前記光半導体電極に、前記溶媒難溶性色素の、該溶媒難溶性色素が前記一般式（III）、前記一般式（IVa）、前記一般式（IVb）及び前記一般式（V）のいずれかで表されるペリレン系色素から選択される少なくとも1種である場合には該少なくとも1種の、吸収波長域の単色光若しくはそのいずれかの帯域を包含する白色光又は多色光を照射すると、これらの光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

【0053】本発明の半導体電極並びに該半導体電極を用いた光電変換装置及び光電変換方法によれば、特に照射する光として300～700nmの紫外光乃至可視光を照射した場合に、良好な光電変換効率が得られ、また、酸化チタン等の半導体単独では利用できない可視光の波長域まで有効に利用することができ、太陽光などの光のエネルギーを効率良く電気エネルギーに変換することができる。

【0054】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0055】（実施例1）

—半導体—
オルトチタン酸テトライソプロピル25mlを、純水150mlと濃硝酸1.54g（比重：1.38）との混合溶液中に、激しく攪拌しながら徐々に添加した。さらに攪拌を続けながら80℃に昇温し、同温度で8時間攪拌を続け、乳白色の安定な酸化チタンコロイド溶液を調製した。この酸化チタンコロイド溶液を30mmHgの減圧下30℃で40mlまで濃縮した。前記酸化チタンコロイド溶液を、ITOの層が被覆されたガラス基板（以下「ITOガラス基板」と称する）上にスピコート法でコーティングし、500℃で1時間焼成した。この操

作を3回繰り返し、厚みが約1.0μmの酸化チタン層をITOガラス基板上に形成した。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折法により確認したところ、アナターズ型とルチル型との混合物であった。前記酸化チタン層を担持したITOガラス基板を、前記半導体として用いた。

【0056】—溶媒可溶性前駆体の吸着—

前記溶媒可溶性前駆体としての3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸無水物1gを水100ml中に分散し、水酸化ナトリウム1gを加えて80～90℃で1時間攪拌し、暗赤色の溶液を得た。この溶液に酢酸約1mlを添加してpHを6～7に調整した後、前記ITOガラス基板を50～60℃で1時間浸漬した後、約0.1Mの希塩酸中に浸漬し、水、次いでメタノールで洗浄した後、約50℃で減圧乾燥させた。

【0057】—溶媒難溶性色素の形成—

乾燥後、前記1級アミンであるβ-フェネチルアミン（前記例示化合物VI-7）0.5ml及び酢酸1mlを溶解した1-クロロナフタレン100ml中に、前記半導体を浸漬し、窒素気流下、約150℃で4時間反応させた。反応終了後、該半導体をアセトン、次いでメタノールで洗浄し、約50℃で1時間減圧乾燥させた。

【0058】前記半導体の表面に形成された光電変換層の紫外可視吸収スペクトルを測定（図3）したところ、該光電変換層は、前記溶媒難溶性色素であるペリレン系色素（前記例示化合物III-7）による吸着膜であることが確認された。以上により、前記半導体の表面に、前記ペリレン系色素（前記例示化合物III-7）による光電変換層が吸着形成されてなる光半導体電極を作製した。

【0059】次に、ガラス基板に被覆されたITOの層部分にリード線を接続した。なお、前記リード線の接続部は、エポキシ樹脂で被覆し固着した。以上により光半導体電極を作製した。

【0060】図1は、作製した光半導体電極を説明するための概略説明図である。光半導体電極1は、ガラス基材2上に、ITOの層3、酸化チタン層4、及び前記ペリレン系色素（前記例示化合物III-7）による光電変換層5を、この順に有してなる。なお、ITOの層3とリード線7との接続部は、固着剤6としてのエポキシ樹脂で被覆され、固着されており、該接続部においては、リード線7はガラス管8中に収容されている。

【0061】図2は、前記光半導体電極を備えた光電変換装置を用いての光電変換方法を説明するための概略説明図である。ここでは、作製した光半導体電極1、対向電極9として白金電極、及び、参照電極10として飽和カロメル電極、が透明ガラスセル13中、電解質溶液11中に浸漬されている。電解質溶液11は、0.1M-硫酸ナトリウム/0.02M-ヨウ化カリウム水溶液である。各々の電極は、接続手段としてリード線7を介してポテンショス

タット12に接続され、通電可能になっている。

【0062】この光電変換装置において、光半導体電極1の電位が参照電極10に対して0Vになるように保持して、白色光(500Wのキセノンランプ、照度4000lux)を光半導体電極の裏側より照射し、この時の光電流の値をポテンショスタットにより測定した。その測定結果を表1に示した。

【0063】(実施例2) 実施例1において、「一溶媒可溶性前駆体の吸着」及び「一溶媒難溶性色素の形成」を以下の通りに行った外は、実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表1に示した。

【0064】一溶媒可溶性前駆体の吸着－
前記半導体を、前記溶媒可溶性前駆体としてのN－(4－カルボキシエチル)－3, 4, 9, 10－ペリレンテトラカルボン酸－3, 4－イミド(前記例示化合物I－3) 0.5gを1%炭酸ナトリウム水溶液100mlに溶解した溶液に分散し、約50℃で1時間浸漬させた後、約0.1Mの希塩酸中に浸漬し、水、次いでメタノールで洗浄した後、約50℃で減圧乾燥させた。

【0065】一溶媒難溶性色素の形成－
乾燥後、前記1級ジアミンであるオーフェニレンジアミン(前記例示化合物VI－20) 1gを溶解した1-クロロナフタレン100ml中に、前記ITO基板を浸漬し、窒素気流下、約200℃で4時間反応させた。反応終了後、該ITO基板をアセトン、次いでメタノールで洗浄し、自然乾燥させた。

【0066】前記半導体の表面に形成された光電変換層の紫外可視吸収スペクトルを測定(図4)したところ、該光電変換層は、前記溶媒難溶性色素であるペリレン系

色素(前記例示化合物V－5)による吸着膜であることが確認された。以上により、前記半導体の表面に、前記ペリレン系色素(前記例示化合物V－5)による光電変換層が吸着形成されてなる光半導体電極を作製した。

【0067】(比較例1) 実施例1において、「一溶媒可溶性前駆体の吸着」及び「一溶媒難溶性色素の形成」を行わなかった外は、実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表1に示した。

【0068】(比較例2) 実施例1において、「一溶媒可溶性前駆体の吸着」及び「一溶媒難溶性色素の形成」を行わず、前記半導体を、2, 4, 5, 7-テトラヨードフルオレsein・ニナトリウム塩50mgをエタノール溶液50mlに溶解した溶液に70～80℃で1時間浸漬した後、メタノール、水、次いでアセトン及びメタノールで洗浄し、自然乾燥させた外は、実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表1に示した。

【0069】(比較例3) 実施例1において、「一溶媒可溶性前駆体の吸着」及び「一溶媒難溶性色素の形成」を行わず、前記半導体を、ペリレン系色素(前記例示化合物III－7) 50mgを1-メチル-2-ピロリドン50ml中に分散した液中に180～190℃で1時間浸漬した後、アセトンで洗浄し、乾燥させた外は、実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表1に示した。

【0070】

【表1】

	初期		白色光連続照射(1h)後	
	白色光	550nm	白色光	550nm
実施例1	18.2 μ A	3.1 μ A	16.4 μ A	2.7 μ A
実施例2	15.0 μ A	2.3 μ A	13.4 μ A	2.1 μ A
比較例1	4.2 μ A	0.0 μ A	3.9 μ A	0.0 μ A
比較例2	13.8 μ A	1.7 μ A	4.7 μ A	0.1 μ A
比較例3	3.4 μ A	0.3 μ A	3.1 μ A	0.2 μ A

【0071】

【発明の効果】本発明によると、太陽光を効率的に利用可能で、光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極、並びに、該光半導体電極を用い、光電変換効率に優れる光電変換装置及び光電変換方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の光半導体電極の概略説明図

である。

【図2】 図2は、図1の光半導体電極を備えた光電変換装置を用いての光電変換方法を説明するための概略説明図である。

【図3】 図3は、実施例1の光半導体電極の紫外可視吸収スペクトルである。

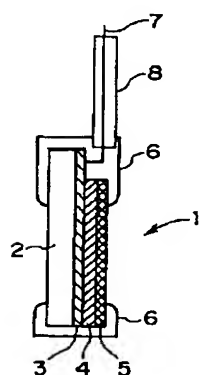
【図4】 図4は、実施例2の光半導体電極の紫外可視吸収スペクトルである。

【符号の説明】

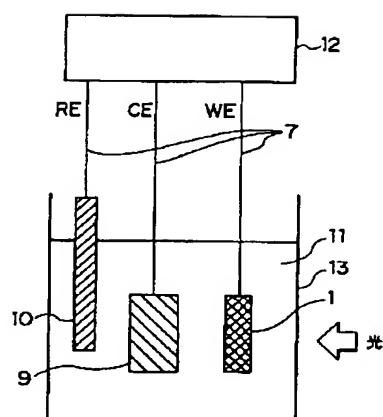
- 1 光半導体電極
- 2 ガラス基板
- 3 ITOの層
- 4 酸化チタン層
- 5 光電変換層
- 6 固着剤

- 7 リード線
- 8 ガラス管
- 9 対向電極
- 10 参照電極
- 11 電解質溶液
- 12 ポテンシostat
- 13 透明ガラスセル

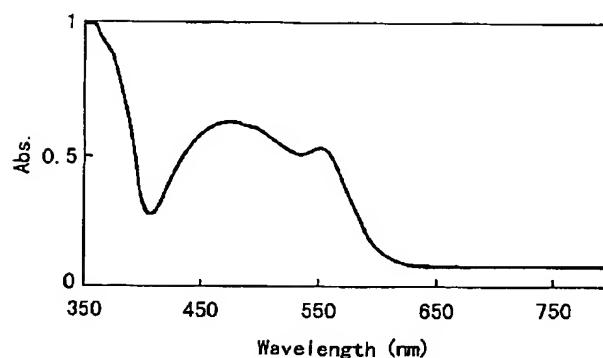
【図1】



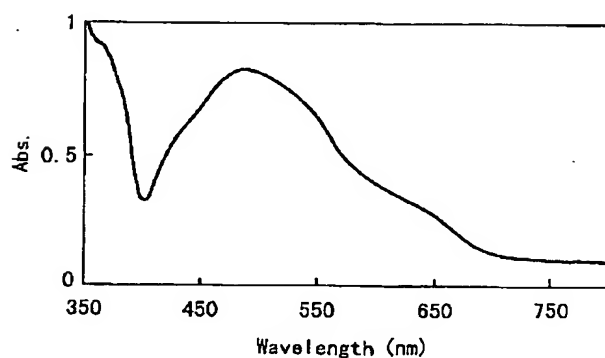
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 克洋
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 小野 好之
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14
5H032 AA06 AS09 EE16 HH00